

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re U.S. patent of :
Norbert WEFERLING, et al. :
Serial No. to be assigned :
Filed: May 24, 2000 :
For: PROCESS FOR PREPARING :
ALKYLPHOSPHONITE ESTERS :



TRANSMITTAL OF CERTIFIED COPY

Assistant Commissioner for Patents
Washington, DC 20231

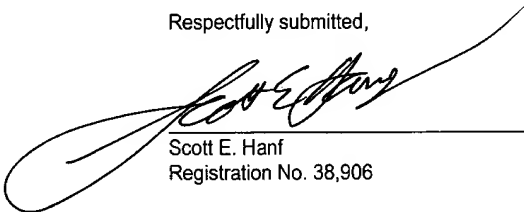
Dear Sir:

In accordance with 35 U.S.C. 119 and the International Convention, the priority and benefit of the filing date of the following foreign patent application mentioned in the declaration of this application is hereby claimed:

Country:	Federal Republic of Germany
Application No.	199 23 615.1
Filing Date:	May 25, 1999

A certified copy of the above-mentioned patent application is attached.

Respectfully submitted,



Scott E. Hanf
Registration No. 38,906

Clariant Corporation
Industrial Property Department
4331 Chesapeake Drive
Charlotte, North Carolina 28216
Telephone: 704/395-6712
Facsimile: 704/395-6727

08

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



JCS83 U.S. PTO
09/577464
05/24/00

Bescheinigung

Die Clariant GmbH in Frankfurt am Main/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Verfahren zur Herstellung von Alkylphosphonigsäure-
estern"

am 25. Mai 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig das Symbol C 07 F 9/48 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 11. Mai 2000

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Aktenzeichen: 199 23 615.1

Jerofsky

Verfahren zur Herstellung von Alkylphosphonigsäureestern

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkylphosphonigsäureestern sowie die Verwendung der nach diesem Verfahren hergestellten Produkte.

Alkylphosphonigsäureester stellen wertvolle Synthesebausteine dar, die beispielsweise zur Herstellung von Pflanzenschutzmitteln und Flammenschutzmitteln eingesetzt werden können.

Die Herstellung dieser Verbindungen ist technisch aufwendig und erfolgt bisher im Falle der besonders interessanten Ester der Methylphosphonigen Säure aus den entsprechenden Phosphonigsäuredihalogeniden durch Umsetzung mit Alkoholen oder durch Hydrolyse der Phosphonigsäuredihalogenide zu den Phosphonigen Säuren und anschließende Veresterung.

Die beiden Verfahren zugrundeliegenden Phosphonigsäure-dihalogenide, wie etwa das extrem schwierig zu handhabende Methylchlorphosphin, werden bisher in einer aufwendigen Synthese aus Phosphortrihalogeniden und Alkylhalogeniden in Gegenwart von Aluminiumchlorid hergestellt (Houben-Weyl, Band 12/1, S. 306). Die Reaktion ist stark exotherm und technisch nur schwierig zu beherrschen. Es werden zudem verschiedene Nebenprodukte gebildet, die, wie zum Teil auch die vorgenannten Ausgangsprodukte, giftig, selbstentzündlich und/oder korrosiv, also höchst unerwünscht, sind.

Es besteht daher ein Bedarf an Verfahren zur Herstellung von Alkylphosphonigsäureestern, welches auf einfache Art und Weise durchführbar ist und bei dem einheitliche Produkte in hoher Ausbeute erhalten werden. Auch sollte ein solches Verfahren den bisher bekannten wirtschaftlich und umwelttechnisch deutlich überlegen sein.

Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Alkylphosphonigsäureestern zur Verfügung zu stellen, das die vorgenannten Nachteile vermeidet und insbesondere von leicht handhabbaren, technisch zur Verfügung stehenden und gut beherrschbaren Edukten, ausgeht.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren der eingangs genannten Art, dadurch gekennzeichnet, daß man

- a) elementaren gelben Phosphor mit Alkylierungsmitteln in Gegenwart einer Base zu einem Gemisch, welches als Hauptbestandteile die (Metall)salze der Alkylphosphonigen, Phosphorigen und Hypophosphorigen Säure enthält, umsetzt
- b) die Hauptbestandteile des Gemisches aus a) zu einer Estermischung verestert
- c) den Ester der Alkylphosphonigen Säure aus der Estermischung isoliert

Das erfindungsgemäße Verfahren weist gegenüber den bisher bekannten Verfahren erhebliche Vorteile auf, da es in der Produktverteilung eine positive Bilanz aufweist und zugleich die aus verschiedenen Gesichtspunkten als negativ zu beurteilenden Phosphonigsäure-dihalogenide als Edukte vermeidet.

Bevorzugt handelt es sich bei den Alkylierungsmitteln um Alkylhalogenide, Dialkylsulfate, Trialkylphosphate, Dialkylcarbonate und/oder um Ameisensäureorthoester.

Besonders bevorzugt werden als Alkylierungsmittel Methylchlorid, Methylbromid und/oder Dimethylsulfat eingesetzt.

Bevorzugt handelt es sich bei den Basen um Hydroxide, Carbonate, Bicarbonate, Amide, Alkoholate und/oder Aminbasen.

Bevorzugt wird die Reaktion im Schritt a) in einem Zwei-Phasen-System aus wäßrigem Alkali- oder Erdalkalihydroxid oder Gemischen davon und einem organischen Lösungsmittel durchgeführt.

Bevorzugt werden als organische Lösungsmittel geradkettige oder verzweigte Alkane, alkylsubstituierte aromatische Lösungsmittel, mit Wasser nicht oder nur teilweise mischbare Alkohole oder Ether, allein oder in Kombination miteinander, eingesetzt.

Besonders bevorzugt wird als organisches Lösungsmittel Toluol, allein oder in Kombination mit Alkoholen, eingesetzt.

Gegebenenfalls kann die Reaktion auch in einem nicht-wässrigem System ausgeführt werden, etwa durch Einsatz von festem Natriumhydroxid oder Aminen.

Bevorzugt wird die Reaktion in Anwesenheit eines Phasen-Transfer-Katalysators durchgeführt.

Bevorzugt handelt es sich bei dem Phasen-Transfer-Katalysator um Tetraalkylphosphoniumhalogenide, Triphenylalkylphosphoniumhalogenide oder Tetraorganylammoniumhalogenide.

Bevorzugt beträgt die Temperatur bei der Reaktion -20 bis +80 °C.

Besonders bevorzugt beträgt die Temperatur 0 bis 30 °C.

Bevorzugt wird die Reaktion unter einem Druck von 0 bis 10 bar durchgeführt.

Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren so ausgeführt, daß man den gelben Phosphor in einem Lösungsmittel oder einem Lösungsmittelgemisch suspendiert oder löst und dann mit Alkylhalogenid und einer Verbindung der Formel MOH oder $\text{M}'(\text{OH})_2$ oder Gemischen davon, in denen M ein Alkalimetall und M' ein Erdalkalimetall bedeutet, umsetzt.

Bevorzugt werden der gelbe Phosphor und das Alkylhalogenid im molaren Verhältnis von 1:1 bis 1:3 miteinander umgesetzt, wobei das molare Verhältnis von gelbem Phosphor zur Verbindung der Formel MOH oder $\text{M}'(\text{OH})_2$ 1:1 bis 1:5 beträgt.

Bevorzugt werden die Hauptbestandteile des Gemisches aus a) im Schritt b) mit einem linearen oder verzweigten Alkohol der allgemeinen Formel $R-OH$, wobei R für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen steht, verestert.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Hauptbestandteile des Gemisches aus a) mit Mineralsäuren eine Mischung der Alkylphosphonigen, Phosphorigen und Hypophosphorigen Säuren überführt, wobei man gleichzeitig die (Metall)salze der Mineralsäuren ausfällt und anschließend die Mischung dieser Säuren verestert.

Bevorzugt wird das bei der Veresterung gebildete Wasser durch Azeotropdestillation entfernt.

Mit anderen Worten kann die Veresterung der Phosphonigen Säure zum entsprechenden Monoester durch Umsetzung mit höhersiedenden Alkoholen unter Entfernung des gebildeten Wassers durch Azeotropdestillation erreicht werden.

Bevorzugt wird hierbei die Fällung der Metallsalze, üblicherweise der Alkali- bzw. Erdalkali-Mineralsalze mittels Austausch des Lösungsmittels Wasser durch den in Reaktionsschritt b) zu verwendenden Alkohol durchgeführt.

Bevorzugt wird vor der Veresterung das bereits ausgefällte Alkali- oder Erdalkali-Mineral Salz abfiltriert.

Bevorzugt handelt es sich bei dem Alkohol um n-, i-Butanol, n-Hexanol, Ethylhexanol und/oder Amylalkohol.

Bevorzugt handelt es sich bei den Mineralsäuren um Salzsäure, Schwefelsäure und/oder Phosphorsäure.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei den Mineralsäuren um Salzsäure.

Bevorzugt werden die während Schritt a) in geringen Mengen entstandenen Phosphine durch Oxidation entfernt.

Bevorzugt wird Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel verwendet.

Bevorzugt wird im Schritt c) der Ester der Alkylphosphonigen Säure destillativ entfernt.

Bevorzugt handelt es sich bei dem Ester der Alkylphosphonigen Säure um Methylphosphonigsäure-n-butylester, Methylphosphonigsäure-iso-butylester Methylphosphonigsäure-n-hexylester, Methylphosphonigsäure-2-ethylhexylester und/oder Methylphosphonigsäure-amylester.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Phosphonigsäureester zur Herstellung von phosphororganischen Verbindungen.

Die Erfindung betrifft ebenfalls die Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Phosphonigsäureester als Vorprodukte zur chemischen Synthese.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Phosphonigsäureester zur Herstellung von Phosphinsäuren als Edukte für Pflanzenschutzmittel.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Phosphonigsäureester als Ausgangsprodukte zur Herstellung von Flammenschutzmitteln für Polymere.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Phosphonigsäureester als Ausgangsprodukte zur Herstellung von Flammenschutzmitteln für thermoplastische Polymere wie Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat oder Polyamid.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Phosphonigsäureester als Ausgangsprodukte zur Herstellung von Flammenschutzmitteln für duroplastische Harze wie ungesättigte Polyesterharze, Epoxidharze, Polyurethane oder Acrylate.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß sich elementarer gelber Phosphor nach dem Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens mit Alkylierungsmitteln im Zweiphasensystem (organisches Lösungsmittel/Base) und ggf. in Anwesenheit eines (Phasen-Transfer-)Katalysators unter äußerst milden Bedingungen zum (Metall)salz der entsprechenden Alkylphosphonigen Säure $RP(:O)HOH$ umsetzen läßt.

Daneben können geringe Mengen an Dialkylphosphinsäuren, Trialkylphosphanoxid $R_3P(:O)$, Dialkylphosphanoxid und nicht identifizierte Phosphorverbindungen entstehen, die auf übliche Weise aus dem Produktgemisch entfernt werden. Als Nebenprodukt entsteht ferner Wasserstoff, der problemlos aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt werden kann. Die vorgenannten Dialkylphosphinsäuren lassen sich aus dem Reaktionsgemisch abtrennen und können andersweitig eingesetzt oder weiterverarbeitet werden.

Überraschenderweise entstehen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren weder Phosphin (PH_3) noch Alkylphosphane (RPH_2 , R_2PH) in nennenswerten Mengen. Durch Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen - wie dem Hinzufügen geringer Anteile von Alkoholen zur organischen Phase wird die Bildung sämtlicher nicht identifizierter phosphorhaltiger Nebenprodukte zugunsten des Hauptprodukts, den (Metall)salzen der Alkylphosphonigen Säure, auf ein überraschend geringes Maß von wenigen Mol% des eingesetzten gelben Phosphors minimiert.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann beispielsweise so ausgeführt werden, daß man das Lösungsmittel zusammen mit dem Phasen-Transfer-Katalysator vorlegt und ggf. über den Schmelzpunkt des gelben Phosphors hinaus erwärmt, dann den elementaren (gelben) Phosphor zufügt, das Gemisch unter starkem Rühren auf Temperaturen von beispielsweise -10 bis +30 °C abkühlt und anschließend das Alkylierungsmittel zufügt.

Die Reaktion wird durch Zugabe der Base gestartet. Nach Beendigung der Reaktion kann das Reaktionssystem beispielsweise mit Wasser verdünnt werden und anschließend werden die leichtflüchtigen Anteile (H_2 , PH_3 , RPH_2 , R_2PH und überschüssiges Alkylierungsmittel etc.) entfernt.

Man erhält hiernach ein basenhaltiges/organisches Zwei-Phasen-System, dessen Phasen getrennt werden. Die Inhaltsstoffe aus den Phasen werden analytisch bestimmt.

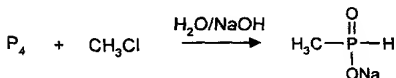
Die Reaktionspartner können auch in anderer Reihenfolge zusammengegeben werden, beispielsweise dadurch, daß man diese kontinuierlich in dem oben definierten Molverhältnis in einen Reaktor (Druckrohr, Druckreaktor oder Kaskade) einträgt und nach Verweilzeiten von 0,5 bis 2 h aus dem Reaktor wieder ausschleust. Die nach der Phasentrennung erhaltene organische Phase, die noch die Hauptmenge des ggf. eingesetzten Phasen-Transfer-Katalysators enthält, wird zweckmäßigerweise recycliciert.

Die Isolierung der reinen Alkylphosphonigen Säuren aus dem Gemisch erfolgt in besonders einfacher Weise über die entsprechenden Ester, die im Gegensatz zu den Salzen und Säuren der Alkylphosphonigen Säuren in schonender Weise destillativ aus dem Gemisch isoliert werden können. Alle anderen im Gemisch enthaltenen Verbindungen werden in den Schritten b) und c) des erfindungsgemäßen Verfahrens zwar teilweise auch verestert, bilden aber keine leicht destillierbaren Produkte, so daß die Abtrennung der Alkylphosphonigsäureester in überraschend vollständiger und reiner Form gelingt.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele erläutert:

Beispiel 1: Methylphosphonigsäureethylhexylester

a1) Umsetzung von gelbem Phosphor mit Alkylhalogenid

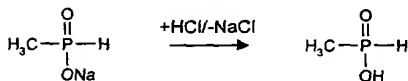


In einem 5 L Edelstahl-Druckreaktor wurde eine Lösung von 26,1 g (0,05 Mol) Tributylhexadecylphosphoniumbromid in 1000 mL Toluol vorgelegt und auf 60°C vorgeheizt. Nach Zugabe von 62 g (2 Mol) gelbem Phosphor wurde unter intensivem Rühren auf -10 °C abgekühlt und dann 202 g (4 Mol) Methylchlorid einkondensiert. Danach wurde innerhalb von 2 Stunden

400 g 50%ige wässrige Natronlauge zudosiert, wobei die Temperatur auf -10 °C gehalten wurde. Innerhalb einer Stunde wurde 400 g Wasser zugegeben, danach eine weitere Stunde nachgerührt, auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend der Reaktor über eine Verbrennung entspannt. Man erhielt zwei homogene flüssige Phasen, die getrennt und analysiert wurden.

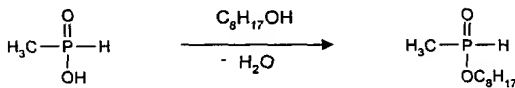
Die wässrige Phase (Auswaage: 920 g) enthielt 65,6 Mol% Methylphosphonige Säure, 14,9 Mol% Phosphorige Säure, 13,7 Mol% Hypophosphorige Säure und 2,8 Mol% Dimethylphosphinsäure in Form ihrer Natriumsalze sowie 3 Mol% Dimethyldiphosphin.

a2) Überführung der Natrium-Salze in die Säuren/NaCl-Abtrennung:



Die Lösung wurde sukzessive mit 60 g 5%iger wässriger Wasserstoffperoxidlösung (zur Entfernung des Dimethyldiphosphins), mit 240 g 36%iger Salzsäure sowie mit 400 g 2-Ethylhexanol versetzt. Nach Abdestillation des enthaltenen Wassers am Wasserabscheider wurde das ausgefallene Natriumchlorid abfiltriert und mit 100 g 2-Ethylhexanol gewaschen. Die Ethylhexanol-Lösungen enthielten die unter a) genannten Verbindungen jetzt als freie Säuren.

b) Veresterung von Methanphosphonigsäure im Reaktionsgemisch:



Die Ethylhexanol-Lösungen aus Schritt a2) wurden vereinigt und unter leicht reduziertem Druck ca. 6 h am Wasserabscheider auf ca 120°C erhitzt.

c) Isolierung des Esters:

Das veresterte Reaktionsgemisch wurde anschließend destillativ vom überschüssigen Ethylhexanol befreit und einer Vakuumdestillation unterzogen. Bei einem Druck von 0.3 mm und einer Kopf-Temperatur von 75°C gingen 220 g Methanphosphonigsäure-2-ethylhexylester über. Das Produkt fällt in Form einer klaren, farblosen Flüssigkeit in einer Reinheit von über 99 % an, entsprechend einer Ausbeute von 58 %, bezogen auf den eingesetzten gelben Phosphor. Analysen: 16.0 % Phosphor (Theorie: 16.2 %); ^{31}P -NMR: Dublett bei 34 ppm (Diastereomerenpaar).

Beispiel 2: Methylphosphonigsäure-n-hexylester

Analog zum Verfahren im Schritt a1) von Beispiel 1 erhielt man 910 g einer wäßrigen Phase, die 67,4 Mol% Methylphosphonige Säure, 14,6 Mol% Phosphorige Säure, 8,7 Mol% Hypophosphorige Säure und 3,8 Mol% Dimethylphosphinsäure in Form ihrer Natriumsalze sowie 4 Mol% Dimethyldiphosphin enthielt. Die Lösung wurde sukzessive mit 60 g 5%iger wäßriger Wasserstoffperoxidlösung, mit 240 g 36%iger Salzsäure sowie mit 300 g n-Hexanol versetzt. Nach Abdestillation des enthaltenen Wassers am Wasserabscheider wurde das ausgefallene Natriumchlorid abfiltriert und mit 100 g n-Hexanol gewaschen. Die Hexanol-Lösungen wurden vereinigt und unter leicht reduziertem Druck ca. 8 h am Wasserabscheider auf ca 140 °C erhitzt. Das veresterte Reaktionsgemisch wurde anschließend destillativ vom überschüssigen Hexanol befreit und einer Vakuumdestillation unterzogen. Bei einem Druck von 0.3 mm und einer Kopf-Temperatur von 62 °C gingen 199 g Methanphosphonigsäure-n-hexylester über.

Das Produkt fällt in Form einer klaren, farblosen Flüssigkeit in einer Reinheit von über 99% an, entsprechend einer Ausbeute von 61 %, bezogen auf den eingesetzten gelben Phosphor. Analysen: 18.5 % Phosphor (Theorie: 18.9 %); ^{31}P -NMR: Singulett bei 34 ppm.

Beispiel 3: Methylphosphonigsäure-i-butylester

In einem 5 L Edelstahl-Druckreaktor wurde eine Lösung von 26,1 g (0.05 Mol) Tributylhexadecylphosphoniumbromid in 1000 mL Toluol vorgelegt und auf 60 °C vorgeheizt. Nach Zugabe von 62 g (2 Mol) gelbem Phosphor wurde unter intensivem Rühren auf 5 °C abgekühlt und dann 202 g (4 Mol) Methylchlorid einkondensiert. Danach wurde auf ca. 20 °C erwärmt und bei dieser Temperatur innerhalb 2 Stunden 500 g 40%ige wässrige Natronlauge zudosiert. Innerhalb einer Stunde wurden 300 g Wasser zugegeben, danach zwei weitere Stunden nachgeführt und anschließend der Reaktor über eine Verbrennung entspannt. Man erhielt zwei homogene flüssige Phasen, die getrennt und analysiert wurden.

Die wäßrige Phase (Auswaage: 920 g) enthielt 64,6 Mol% Methylphosphonige Säure, 14,4 Mol% Phosphorige Säure, 12,7 Mol% Hypophosphorige Säure und 3,3 Mol% Dimethylphosphinsäure in Form ihrer Natriumsalze sowie 5 Mol% Dimethyldiphosphin. Die Lösung wurde sukzessive mit 60 g 5%iger wäßriger Wasserstoffperoxidlösung, mit 240 g 36%iger Salzsäure sowie mit 300 g iso-Butanol versetzt. Nach Abdestillation des enthaltenen Wassers am Wasserabscheider wurde das ausgefallene Natriumchlorid abfiltriert und mit 100 g i-Butanol gewaschen. Die Butanol-Lösungen wurden vereinigt und ca. 12 h am Wasserabscheider auf 115 bis 125 °C erhitzt. Das veresterte Reaktionsgemisch wurde anschließend destillativ vom überschüssigen Butanol befreit und einer Vakuumdestillation unterzogen. Bei einem Druck von 0.5 mm und einer Kopf-Temperatur von 42 °C gingen 158 g Methanphosphonigsäure-i-butylester über.

Das Produkt fällt in Form einer klaren, farblosen Flüssigkeit in einer Reinheit von über 99 % an, entsprechend einer Ausbeute von 58 %, bezogen auf den eingesetzten gelben Phosphor. Analysen: 22.6 % Phosphor (Theorie: 22.8 %); ^{31}P -NMR: Singulett bei 34 ppm.

Beispiel 4: Methylphosphonigsäure-n-butylester

Analog zu Beispiel 3 wurde die Umsetzung von gelbem Phosphor mit Methylchlorid/40%ige NaOH durchgeführt. Die Aufarbeitung erfolgte mit n-Butanol.

Die vereinigten Butanol-Lösungen wurden ca. 14 h am Wasserabscheider auf 115 bis 125 °C erhitzt. Das veresterte Reaktionsgemisch wurde anschließend destillativ vom überschüssigen Butanol befreit und einer Vakuumdestillation unterzogen. Bei einem Druck von 0.5 mm und einer Kopf-Temperatur von 42 °C gingen 153 g Methanphosphonigsäure-n-butylester über.

Das Produkt fällt in Form einer klaren, farblosen Flüssigkeit in einer Reinheit von über 99 % an, entsprechend einer Ausbeute von 56 %, bezogen auf den eingesetzten gelben Phosphor.

Analysen: 22.4 % Phosphor (Theorie: 22.8 %); ^{31}P -NMR: Singulett bei 34 ppm.

Verfahren zur Herstellung von Alkylphosphonigsäureestern

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Alkylphosphonigsäureestern, dadurch gekennzeichnet, daß man
 - a) elementaren gelben Phosphor mit Alkylierungsmitteln in Gegenwart einer Base zu einem Gemisch, welches als Hauptbestandteile die (Metall)salze der Alkylphosphonigen, Phosphorigen und Hypophosphorigen Säure enthält, umsetzt
 - b) die Hauptbestandteile des Gemisches aus a) zu einer Estermischung verestert
 - c) den Ester der Alkylphosphonigen Säure aus der Estermischung isoliert
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Alkylierungsmitteln um Alkylhalogenide, Dialkylsulfate, Trialkylphosphate, Dialkylcarbonate und/oder um Ameisensäureorthoester handelt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkylierungsmittel Methylchlorid, Methylbromid und/oder Dimethylsulfat eingesetzt werden.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Basen um Hydroxide, Carbonate, Bicarbonate, Amide, Alkoholate und/oder Aminbasen handelt.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion im Schritt a) in einem Zwei-Phasen-System aus wäßrigem Alkali- oder Erdalkalihydroxid oder Gemischen davon und einem organischen Lösungsmittel durchgeführt wird.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als organische Lösungsmittel geradkettige oder verzweigte Alkane, alkylsubstituierte aromatische Lösungsmittel, mit Wasser nicht oder nur teilweise mischbare Alkohole oder Ether, allein oder in Kombination miteinander, eingesetzt werden.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als organisches Lösungsmittel Toluol, allein oder in Kombination mit Alkoholen, eingesetzt wird.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion in Anwesenheit eines Phasen-Transfer-Katalysators durchgeführt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Phasen-Transfer-Katalysator um Tetraalkylphosphoniumhalogenide, Triphenylalkylphosphoniumhalogenide oder Tetraorganylammoniumhalogenide handelt.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur bei der Umsetzung mit dem gelben Phosphor -20 bis + 80 °C beträgt.
11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur bei der Umsetzung mit dem gelben Phosphor 0 bis 30 °C beträgt.
12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion unter einem Druck von 0 bis 10 bar durchgeführt wird.
13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hauptbestandteile des Gemisches aus a) im Schritt b) mit einem linearen oder verzweigten Alkohol der allgemeinen Formel $R-OH$, wobei R für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen steht, verestert.
14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Hauptbestandteile des Gemisches aus a) mit Mineralsäuren zu einer Mischung der Alkylphosphonigen, Phosphorigen und Hypophosphorigen Säuren umsetzt und gleichzei-

zeitig die (Metall)salze der Mineralsäuren ausfällt und anschließend die Mischung dieser Säuren verestert.

15. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß man das bei der Veresterung gebildete Wasser durch Azeotropdestillation entfernt.
16. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Alkohol um n-, i-Butanol, n-Hexanol, Ethylhexanol und/oder Amylalkohol handelt.
17. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Mineralsäuren um Salzsäure, Schwefelsäure und/oder Phosphorsäure handelt.
18. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Mineralsäuren um Salzsäure handelt.
19. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die im Schritt a) in geringen Mengen entstandenen Phosphine durch Oxidation entfernt werden.
20. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß Wasserstoffperoxid für die Oxidation eingesetzt wird.
21. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß im Schritt c) der Ester der Alkylphosphonigen Säure destillativ entfernt wird.
22. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Ester der Alkylphosphonigen Säure um Methylphosphonigsäure-n-butylester, Methylphosphonigsäure-iso-butylester Methylphosphonigsäure-n-hexylester, Methylphosphonigsäure-2-ethylhexylester und/oder Methylphosphonigsäure-amylester handelt.

23. Verwendung der nach dem Verfahren der Ansprüche 1 bis 22 hergestellten Alkylphosphonigsäureester zur Herstellung von phosphororganischen Verbindungen und Derivaten.
24. Verwendung der nach dem Verfahren der Ansprüche 1 bis 22 hergestellten Alkylphosphonigsäureester als Vorprodukt zur chemischen Synthese.
25. Verwendung der nach dem Verfahren der Ansprüche 1 bis 22 hergestellten Alkylphosphonigsäureester zur Herstellung von Phosphinsäuren als Edukte für Pflanzenschutzmittel.
26. Verwendung der nach dem Verfahren der Ansprüche 1 bis 22 hergestellten Alkylphosphonigsäureester zur Herstellung von Flammschutzmitteln.
27. Verwendung der nach dem Verfahren der Ansprüche 1 bis 22 hergestellten Alkylphosphonigsäureester zur Herstellung von Flammschutzmitteln für thermoplastische Polymere wie Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat oder Polyamid.
28. Verwendung der nach dem Verfahren der Ansprüche 1 bis 22 hergestellten Alkylphosphonigsäureester zur Herstellung von Flammschutzmitteln für duroplastische Harze wie ungesättigte Polyesterharze, Epoxidharze, Polyurethane oder Acrylate.

Verfahren zur Herstellung von Alkylphosphonigsäureestern

Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkylphosphonigsäureestern, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man

- a) elementaren gelben Phosphor mit Alkylierungsmitteln in Gegenwart einer Base zu einem Gemisch, welches als Hauptbestandteile die (Metall)salze der Alkylphosphonigen, Phosphorigen und Hypophosphorigen Säure enthält, umsetzt
- b) die Hauptbestandteile des Gemisches aus a) zu einer Estermischung verestert
- c) den Ester der Alkylphosphonigen Säure aus der Estermischung isoliert

Die Erfindung betrifft ebenfalls die Verwendung der nach diesem Verfahren hergestellten Alkylphosphonigsäureester als Vorprodukte für weitere Synthesen, u.a. zur Herstellung von Flammenschutzmitteln.